

# 非線形共鳴現象を利用した超イオン導電体の物性測定

中村浩一<sup>1</sup>, 道廣嘉隆<sup>1</sup>, 森賀俊広<sup>2</sup>, 原口雅宣<sup>3</sup>

## Non-Linear Resonant Ultrasound Measurements on Superionic Conductor

by

Koichi Nakamura<sup>1</sup>, Yoshitaka Michihiro<sup>1</sup>, Toshihiro Moriga<sup>2</sup>, Masanobu Haraguchi<sup>3</sup>

Lithium transition metal oxides are attractive as the positive electrode of secondary battery. In this study, the phonon-echo measurements have been performed to study  $\text{Li}^+$  ionic motion in piezoelectric  $\text{LiNbO}_3$  powder. The phonon-echo is generated by propagating waves coupling through the anharmonicity of lattice vibrations. The decay time of the echo,  $T_2$  is connected with the internal friction within each particle, which is functional as an acoustic oscillator. The decrease in  $T_2$  observed above 800 K in the polycrystalline powder is explained in terms of a Debye-type relaxation model based on  $\text{Li}^+$  ionic motion. The activation energy is estimated as about 0.93 eV, which is in good agreement with those reported from NMR and ionic conductivity measurements. The present study indicates that the phonon-echo measurement is useful to elucidate the ionic motion in ionic conductors.

Key words: Phonon-echo, Ultrasound Measurement, Lithium Ionic Diffusion, Activation Energy, Secondary Battery

### 1. はじめに

近年のノートパソコンや携帯電話などの電子機器の小型化・高性能化にともない、その電源として小型・高性能の電池が求められている。特に最近の環境問題への関心の高まりから環境負荷の小さい充電可能で繰り返し使える 2 次電池は今後ますますその需要が増えていくと考えられる。こうした状況の中、より小型・高性能な 2 次電池 / 電極材料の開発競争が国際的に激しく繰り広

げられている。

80 年代までは、ニッケル・カドミウム電池が 2 次電池の主流であったが、90 年代に入りソニーが正極にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極に炭素を用いるリチウムイオン 2 次電池の開発に成功して以来、リチウム系イオン 2 次電池はその高い電池性能 (高電圧, 高密度, 安全性など) から広く普及し、現在では多くの電子機器や電気自動車用の電源などにも用いられている。しかし、戦略物質であるコバルトの供給不安・高コストなどの問題から、最近では層状マンガ系複合酸化物やニッケル酸系材料などが用いられ始めている。また、リチウム硫化物など酸化物以外の物質群や非晶質材料も注目されている。

このような 2 次電池電極材料物質中では、イオンの (リチウムイオン電池正極材料ではリチウムイオンの) 高速移動が起こっており、最近注目されている燃料電池では電極材料中をプロトンが移動する。なかでも半導体に匹敵するイオン伝導度 ( $\sim 0.1 \text{ S/m}$ ) を示す物質群は

---

1 徳島大学工学部共通講座

Department of Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

2 徳島大学工学部化学応用工学科

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

3 徳島大学工学部光応用工学科

Department of Optical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

超イオン導電体 (Superionic Conductor) または固体電解質とよばれている。リチウムイオン二次電池や燃料電池、また酸素イオンの拡散を利用した酸素センサーなど、超イオン導電体はその基礎物性のみならず、工業・産業技術などの応用上非常に重要なものとなっている。古くは安定化ジルコニアや  $\alpha$ -AgI などに始まり、最近のリチウム遷移金属酸化物やイオン導電性ガラスなどの実に多様な超イオン/イオン導電体は、実用に向けての研究開発とともに超イオン導電性発現機構を解明するための基礎研究が活発に行われている。超イオン導電体におけるイオン拡散挙動については、これまで電気化学的な手法はもとより、核磁気共鳴法 (NMR)、EXAFS、中性子散乱など、様々な観点からのアプローチがなされている。超音波共鳴法の一つであるフォノンエコー法は、1970 年代に報告され始め、圧電体、誘電体、超伝導体などの粉末/単結晶試料に適用されてきた。<sup>(1)-(11)</sup> 最近では極低温でのガラス物質の構造および電子の性質の研究などが見られるが、これまで超イオン導電体への適用例は報告されていない。

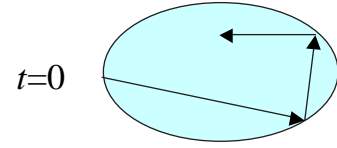
本研究では、単結晶と多結晶  $\text{LiNbO}_3$  および熔融  $\text{LiNbO}_3$  を急冷した試料を微粒子化し、その微粉末試料のフォノンエコー測定を行った。得られた結果から、デバイ型緩和モデルに基づきフォノンエコーとイオン拡散との関係について議論する。

## 2. 超音波による物性測定

超イオン導電体 (固体電解質) におけるイオン物性の研究手法は電気化学的手法から最近の固体高分解能 NMR や中性子散乱を用いたものまで、巨視的、微視的にと実に多種にわたる。固体の超音波吸収は、試料内部のエネルギー損失のパラメータで、材料の物性解明に有用な量である。その測定手段は種々あるが、測定試料のサイズによって適用できる測定方法を分けてみることができる。MHz 帯域の超音波の波長は 0.1mm 程度であるため、比較的大きな結晶 (cm サイズ) では音波はほぼ平面波で伝搬すると考えられ、パルスエコー法がよく用いられる。

mm サイズの試料になると、試料を平行研磨したり、振動子を試料に接着しなければならないといった加工上の問題から、連続波法の一つである共鳴超音波法が用いられる。この方法は、試料の固有振動スペクトルを測定し解析するので、2つの振動子で試料の2点に接触するだけでよく、パルスエコー法のような試料加工の制約がない。ただ、共鳴スペクトルから弾性率を求めるために

Forward propagating wave ( $t=0$ )



Backward propagating echo ( $t=2\tau$ )

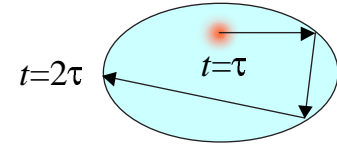


Fig. 1 : Generation of backward phonon-echo.

は、試料の固有振動数を理論的に計算しておくことが必要で、それは結晶系と形状 (球形、直方体、丸棒他) およびその試料の寸法による。

さらに試料が小さくなり粉末状の試料 ( $\mu\text{m}$  サイズ) になると、フォノンエコー法が適用できる。これは Fig. 1 に示すように、電極内の圧電性粉末に、 $t=0$  と  $t=\tau$  に RF パルス電場をかけると粉末粒子が音響的振動子として振動し、格子振動の非線形性を介して  $t=2\tau$  に位相のそろったフォノンエコーとして観測されるものである。<sup>(1)-(3)</sup> フォノンエコーはエネルギーの低い超音波を用いていることから、物質内の低エネルギー励起の動的な性質を観測でき、NMR などと相補的に用いることでより多くの知見を得ることができると考えられる。

## 3. 圧電性粉末におけるダイナミックフォノンエコー

$N$  個の粒子の固有振動数  $\omega_0$  は外場の振動数  $\omega$  の近くに分布しているとし、各振動子には減衰時間  $T_2$  で特徴づけられる内部摩擦があるものとする。<sup>(1)</sup> 粒子の自由エネルギー  $F$  を歪み  $S$  で次式のように展開すると、 $n$  次の弾性定数  $C_n$ 、圧電定数  $e$ 、誘電定数  $\epsilon$  をもちいて

$$F = \frac{1}{2}C_2S^2 + \frac{1}{24}C_4S^4 - eES - \frac{1}{2}\epsilon E^2 + \dots \quad (1)$$

のように表され、このとき応力勾配  $\partial T/\partial x (= \partial^2 F/\partial S \partial x)$  は

$$\frac{\partial T}{\partial x} = C_2 \left[ 1 + \left( \frac{C_4}{2C_2} \right) S^2 \right] \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right) - e \frac{\partial E}{\partial x} \quad (2)$$

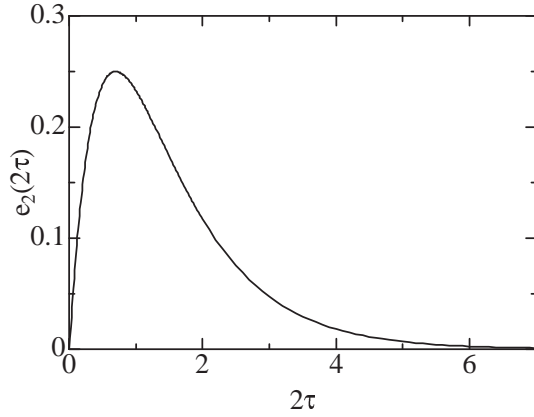


Fig. 2 : Dependence of echo intensity  $e_2(2\tau)$  on twice the pulse separation  $2\tau$ .

と書ける．有効な弾性定数  $C_2^{eff} \equiv C_2[ ]$  は歪み  $S$  に依存するため，粒子の固有振動数  $(q^2 C_2^{eff} / \rho)^{1/2}$  は歪みに依存する． $N$  個のうち  $j$  番目の粒子について歪み  $S$  の時間変化の方程式は次のように書ける．

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S}{dt^2} + \left( \frac{2}{T_2} \right) \frac{dS}{dt} + \omega_{0j}^2 (1 + \gamma S^2) S \\ = F(t) e^{-i\omega t} + c.c. \end{aligned} \quad (3)$$

$\gamma$  は  $C_4/C_2$  に比例する． $F(t)$  は外場のパルスを加えたときのみ働く力であり，圧電的な力，磁気音響的な力，金属の場合の静磁場中で電子の作る渦電流が格子に及ぼす力である．試料に加えられた 2 つのパルスによって  $j$  番目の粒子に引き起こされる歪み  $S$  は，第 1 および第 2 パルスにより励起された歪みの振幅  $S_1, S_2$  により  $\Delta\omega \equiv \omega_{0j} - \omega$  として

$$\begin{aligned} S(t) &= A(\tau) \exp(-i\Delta\omega(t - \tau)) \\ &\times \exp\left(-\frac{t - \tau}{T_2}\right) \\ &\times \exp(-i\phi_2(t - \tau)) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} A(\tau) &= S_1 \exp(-i\Delta\omega\tau) \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \\ &\times \exp(-i\phi_1(\tau)) + S_2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\phi_1(\tau) = \left( \frac{\gamma T_2}{2} \right) S_1^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \right] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \phi_2(t - \tau) &= \left( \frac{\gamma T_2}{2} \right) \left[ S_1^2 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) + S_2^2 \right. \\ &+ 2S_1 S_2 \cos(\Delta\omega\tau + \phi_1(\tau)) \left. \right] \\ &\times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2(t - \tau)}{T_2}\right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

のように書かれる．

圧電性粉末フォノンエコーの場合，第 1 パルス（パル

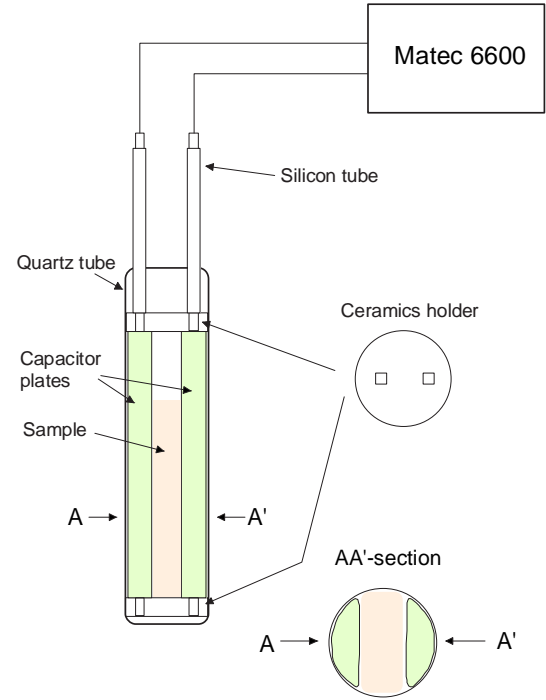


Fig. 3 : Schematic view of sample holder.

ス強度:  $E_1$ ) により生じた歪みの波  $S_1$  は，結晶の非調和性を通じて  $\tau$  秒後に加えられた第 2 パルス（同:  $E_2$ ）

による歪みの波  $S_2$  と相互作用した結果，時間反転を起こしコヒーレントな波となり， $t = 2\tau$  で入射面に戻りエコーを形成する．一般的には  $t = 2\tau, 3\tau, \dots$  でエコーが形成される（Fig. 1）パルス電場により生じる歪みが十分小さければ，エコー強度は

$$\begin{aligned} e_2(t = 2\tau) &\sim \left( \frac{\gamma T_2}{2} \right) E_1 E_2^2 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \\ &\times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

と書ける．これは Fig. 2 に示すように，エコー強度はパルス間隔  $\tau$  の小さいところでは立ち上がり，その後  $\tau$  とともに指数関数的に減少していく．

#### 4. 実験

Fig. 3 に今回用いた測定用試料容器を示す． $\text{LiNbO}_3$  単結晶（試料 S）および多結晶試料（試料 P）をそれぞれ乳鉢ですりつぶしたのちステンレス・メッシュでふるい分け，粒径  $45 \sim 53 \mu\text{m}$  の微粉子にしたものを測定に用いた．また，試料内部にひずみを導入するために多結晶試料を 1350 で融解したのち，2 つの鉄ブロックの間に流して込んで挟み，室温まで急冷することで，急冷

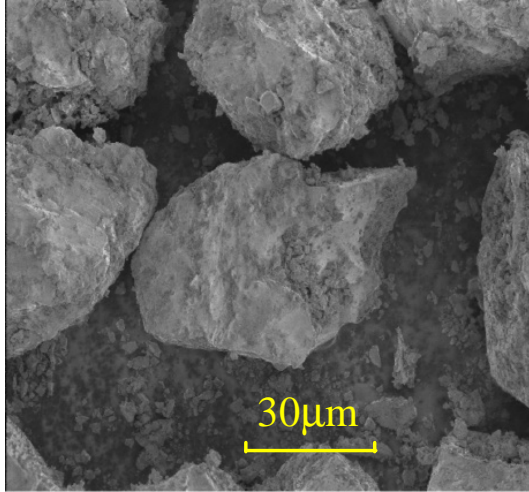


Fig. 4 : SEM photograph of polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$  (sample-P).

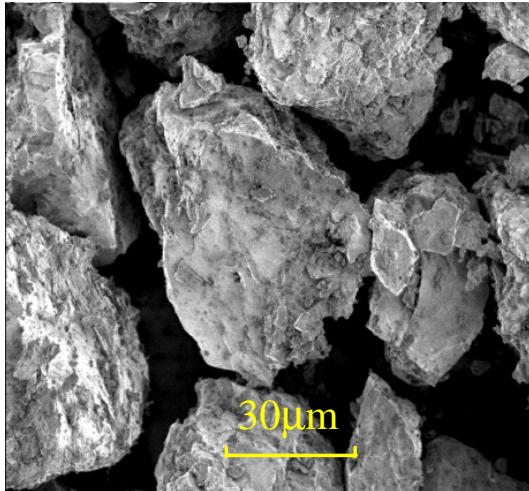


Fig. 5 : SEM photograph of quenched  $\text{LiNbO}_3$  (sample-Q).

試料（試料 Q）を得た．急冷試料についても多結晶試料と同様に大きさに粉砕した．Fig. 4 および 5 にそれぞれ試料 P と Q の SEM 画像を示す．いずれの試料についても SEM 画像からほぼ所定の粒径の粒子が得られていることが確認できる．粒径  $45 \sim 53 \mu\text{m}$  の粒子に対する今回の測定はいずれの試料についても周波数 40 MHz，室温から 900 K の温度範囲で行われた．

石英管内にコンデンサー（極板間隔 2mm，対抗面積

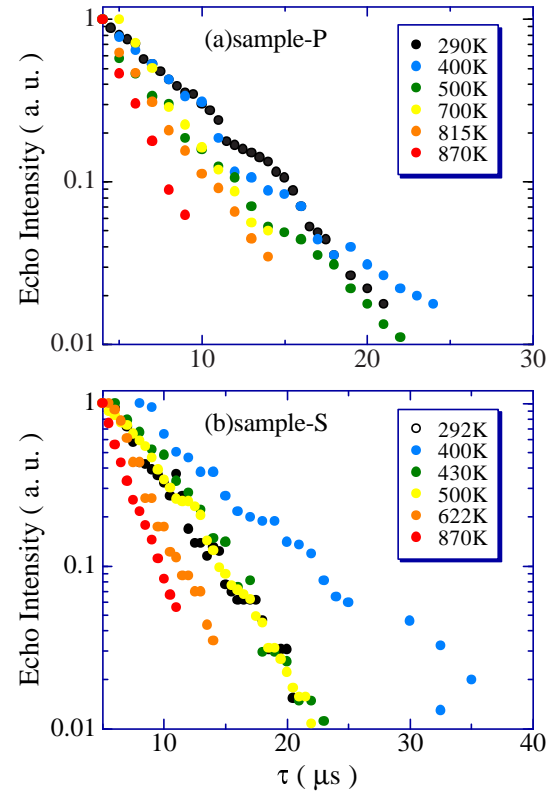


Fig. 6 : Decay of phonon-echo intensity of samples of P and S at various temperatures.

$500 \text{ mm}^2$  の真鍮製平行極板）を置き，電極間に微粉末試料を充填する．ただし，粒子がそれぞれに音響振動子として機能する必要があるために密に充填せず，測定に先立って機械的振動を与えるなどして，試料容器中で固まらないようにして測定を行った．容器は電気炉内に置かれ，温度コントローラにより温度制御された．

コンデンサーにパルス電圧（第 1，第 2 パルス幅ともに  $\sim 2 \mu\text{s}$ ）を加えると極板間に電場がかかり，試料の圧電性により粉末粒子にひずみの波が生じ，粒子内部を伝播する．続いて第 2 パルスを加えると後進波がつかられ， $2\tau$  秒後に再び粒子がひずみ，微小電圧を生じる．これがフォノンエコーとして観測，積算処理された．エコー強度のパルス間隔に対する変化から減衰時間  $T_2$  を求めた．

## 5. 実験結果および考察

### 5.1 多結晶粉末および単結晶粉末

粒径が一定の圧電性微粒子にパルス間隔  $\tau$  で 2 つの外場パルスを加えたとき，時刻  $t = 2\tau$  にエコー  $e(2\tau)$  が観測されるが，先に述べたように，そのエコー強度は

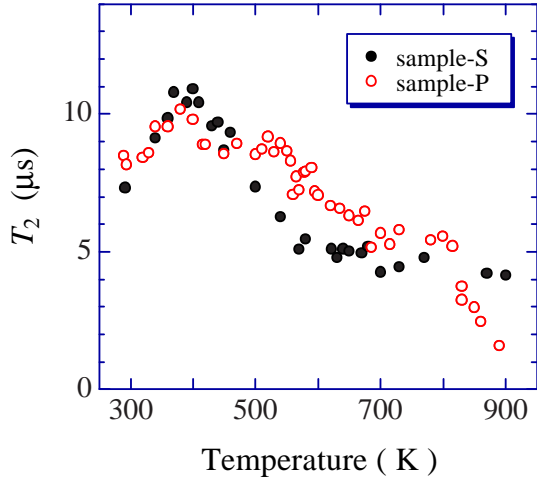


Fig. 7 : Temperature dependence of  $T_2$  in polycrystalline and single crystal  $\text{LiNbO}_3$ .

式 (8) で与えられる．ここで， $T_2$  は粒子の振動の減衰時間であり，超音波吸収係数の逆数に対応する．試料 P と S とともに，同様なフォノンエコーが観測された．2つの外場パルスを加えて観測されたフォノンエコーの変化を Fig. 6 に示す． $e(2\tau)$  は  $\tau$  の増加とともにいずれの試料においても単調に減少した．式 (8) によれば， $\tau$  が短い範囲では  $e(2\tau)$  は  $\tau$  とともに増加するが，実際に観測される時間  $\tau$  の領域では，式 (8) は

$$e(2\tau) \cong C \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (9)$$

となっている．したがって， $e(2\tau)$  を  $\tau$  に対して片対数グラフに表わすと直線となり，それより  $T_2$  が求められる．いずれの試料においても，全温度領域でエコー強度  $e(2\tau)$  の  $\tau$  依存性はほぼ単一指数関数的であった．300 K での減衰時間  $T_2$  は約  $8.5 \mu\text{s}$  であった．この値はパルスエコー法を用いて室温，30 MHz で測定した単結晶試料での値， $11.9 \mu\text{s}$  とほぼ一致しており，この粉末試料におけるフォノンエコー測定が内部摩擦に基づく減衰時間を与えているといえる．

Fig. 7 に室温から 900 K までの試料 S および P の  $T_2$  の温度依存性を示す．室温  $\sim 400$  K まで  $T_2$  はゆるやかな温度依存性を示すが，さらに温度を上昇させると次第に  $T_2$  は減少していくという傾向が見られる．そして，試料 P では 800 K 以上で急激な減少を示した．900 K では信号が小さくなり， $T_2$  を測定するには限界であった．これは，温度上昇にともなう  $T_2$  が急激に短くなったためエコー強度が小さくなったためと考えられる．また，これは  $T_2$  で特徴づけられる粒子の内部摩

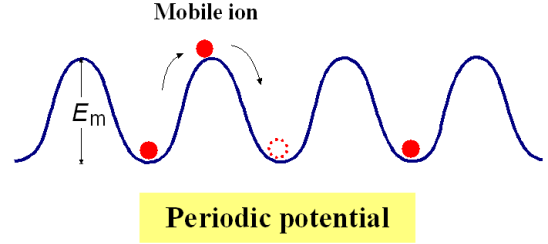


Fig. 8 : Schematic representation of ion hopping model.

擦 ( $T_2$  の逆数に比例する) が増加していることを示している．これに対して試料 S では 800 K 以上でも  $T_2$  の急激な減少は観測されず，900 K までフォノンエコーが観測できた．以下では試料 P に見られた  $T_2$  の変化について考えていく．

いま，結晶中の可動イオンが Fig. 8 のような活性化エネルギー  $E_m$  の周期ポテンシャル中を運動し，時定数  $\tau_D$  (緩和時間) でとなりの安定サイトに移るとする．このとき，イオンの運動にともなう内部摩擦の変化 (揺動) は，イオンのホッピングにより特徴付けられると考えられる．したがって，それにともなう減衰率  $T_2^{-1}$  は，

$$T_2^{-1} \propto \frac{\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (10)$$

のようなデバイ型の単一緩和を考えてみるができる．<sup>(12)</sup> ここで， $\omega$  はフォノンエコーの角振動数である．このとき移動イオンのホッピング時間  $\tau_D$  は絶対温度  $T$  のとき， $k$  をボルツマン定数， $\tau_0$  をアテンプト振動

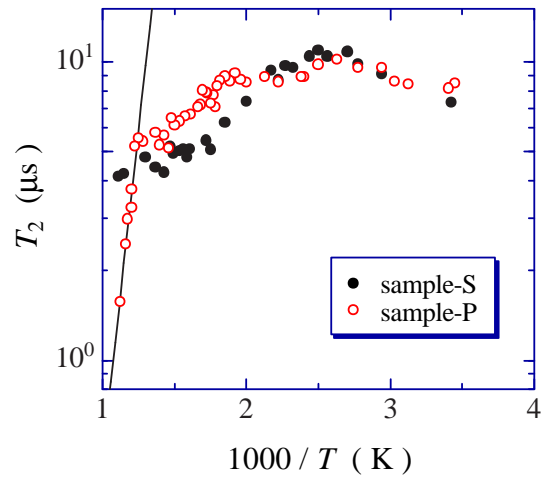


Fig. 9 : Temperature dependence of  $T_2$  in  $\text{LiNbO}_3$ .



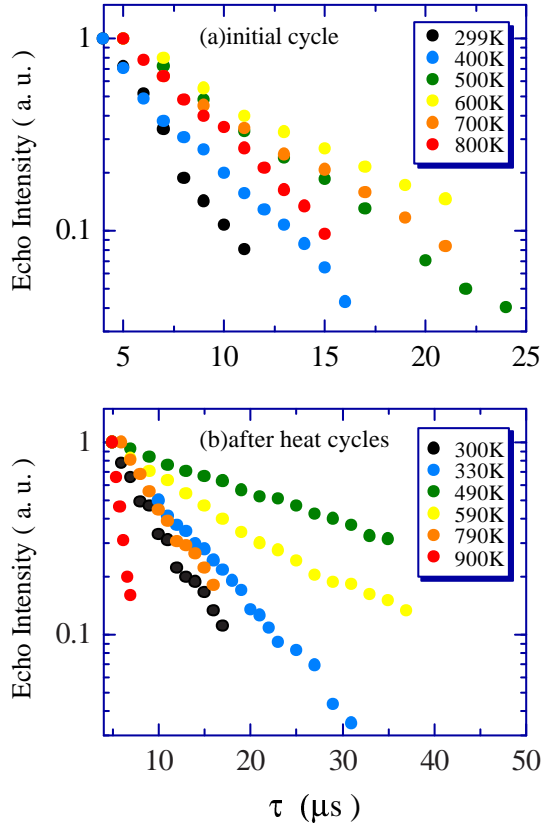


Fig. 10 : Decay of phonon-echo intensity of sample-Q at various temperatures.

数の逆数とすると,

$$\tau_D = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (11)$$

のように, 熱活性的に表される. したがって, 低温領域 ( $\omega\tau_D \gg 1$ ) では,

$$T_2 \propto \tau_D \propto \exp\left(+\frac{E}{kT}\right) \quad (12)$$

となり, 試料 P で観測された 800 K 以上の  $T_2$  の減少はこうした温度依存性を示していると考えられる. 式 (12) による計算結果を Fig. 9 に実線で示す. これより活性化エネルギー  $E$  は 0.93 eV と見積られた.<sup>(13)</sup>

最近, 多結晶, 非晶質およびナノ微粒子に加工された  $\text{LiNbO}_3$  の NMR 測定において, 多結晶試料では 750K 以上で NMR スペクトルの先鋭化が観測され, 非晶質化すると室温付近から先鋭化が起こることがわかった. こうしたスペクトルの先鋭化は先述の  $\text{Li}^+$  イオン拡散に起因しており, このスペクトルの温度依存性から求められる活性化エネルギーは 0.8 から 1.0 eV 程度である.<sup>(14)</sup> 今回のフォノンエコーの測定結果は,  $T_2$  の減少の

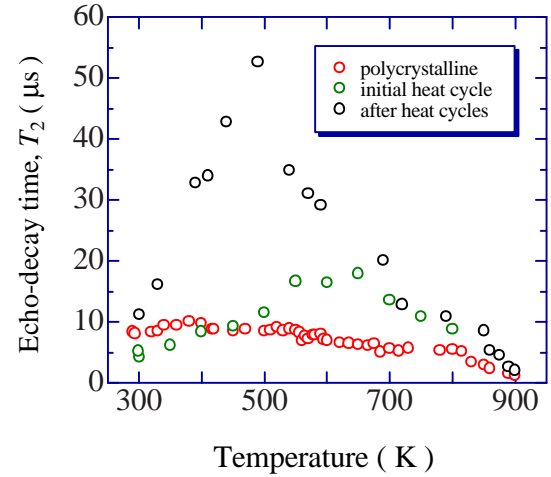


Fig. 11 : Temperature dependence of  $T_2$  in sample-Q.

温度域, 活性化エネルギーの値とともにこれらの値に一致しており, フォノンエコーの変化が  $\text{LiNbO}_3$  での  $\text{Li}^+$  イオンの拡散運動を反映していることを示している.

単結晶試料で  $T_2$  に変化は見られなかったが, 単結晶  $\text{LiNbO}_3$  の Li-NMR 測定の結果から約 1.6 eV の,<sup>(15)</sup> またイオン伝導率測定からも約 1.9 eV の活性化エネルギーを持つことが知られている.<sup>(16)</sup> したがって, 単結晶試料では 900 K 付近までは  $T_2$  に大きな変化は見られないが, さらに高温でデバイ型緩和的な振舞いを示すと予想される.

## 5.2 急冷試料

結晶中のひずみは結晶内を伝播する超音波に対して内部摩擦として作用するため波を減衰させ, フォノンエコーの形成に影響を与えと考えられる. 多結晶試料などに比べ多くのひずみを含むと考えられる急冷試料について  $T_2$  測定を行った. 急冷試料のフォノンエコーの減衰は, Fig. 10 に示すように試料の種類や測定温度によらず単一指数関数的な減衰を示した.

Fig. 11 に急冷試料の  $T_2$  の温度依存性を示す. 測定は室温から温度を上昇させながら行われたが, 一回目の測定時に得られた値 (緑丸) に対して, 測定を繰り返す度に  $T_2$  が増大した. 数回の測定を繰り返したのちは, 値は変化せずに再現性のあるもの (黒丸) となった.  $T_2$  の増大は試料内の内部摩擦の減少を意味することから, 内部摩擦の原因であるひずみが減少したと考えられる.

ひずみが超音波吸収係数に与える影響はボルドニー・ピーク (Bordoni peak) とよばれる特徴的な温度依存性に現れる.<sup>(17)</sup> これは焼きなましにより結晶中に含ま

れるひずみの量が少なくなるとともに、超音波吸収係数が小さくなるというものである。急冷試料のフォノンエコー測定時に行われた昇温・降温の繰り返しがいわゆる焼きなましと同様な効果を試料に及ぼしたとすると、 $T_2$  は超音波吸収係数の逆数をあらわすから、観測された  $T_2$  の変化は定性的にはポルドニー・ピークの変化と一致している。

## 6. まとめ

多結晶  $\text{LiNbO}_3$  微粒子試料において 800 K 付近でのリチウムイオンの拡散運動に起因する緩和時間の変化をフォノンエコー法により観測した。本研究により、高温でのイオン運動とフォノンエコーとの関連を初めて示すことができた。これは、一般的には低温で議論されているフォノンエコーが、高温でも物性測定に有効であることを示すものである。圧電性微粒子は今後もその応用範囲が広がっていくと考えられ、超音波を用いて微粒子の物性を知ることができるフォノンエコー法も、その適用範囲が広がっていくと期待される。

## 謝辞

本研究は平成 16 年度工学部研究プロジェクト研究助成を受けて行われた。関係各位に深く感謝の意を表す。また、本研究の一部は平成 16 年度科学研究補助金基盤研究 (C)(2) 研究課題番号 15540315 の支援を受けて行われた。

## 参考文献

- 1) 梶村皓二, 固体物理, 12 (1977) 253.
- 2) 鶴岡富士雄, 梶村皓二, 固体物理, 17 (1983) 281.
- 3) K. Fossheim, K. Kajimura, T. G. Kazyaka, R. L. Melcher and N. Shiren, Phys. Rev., **B17** (1978) 964.
- 4) S. Stokka and K. Fossheim, J. Phys. C: Solid State Phys., **11** (1978) 3949.
- 5) G. A. Smalenskii, N. N. Kraïnik, D. F. Baïsa, E. A. Tarakanov, A. D. Skorbun and S. N. Popov, Sov. Phys. Solid State **22** (1980) 853.
- 6) B. Golding and J. E. Graebner, Phys. Rev. Lett., **37** (1976) 852.
- 7) V. A. Shutilov, I. E. Andzhikovich, L. N. Kotov and V. L. Komashnya, Sov. Phys. Solid State, **27** (1985) 570.
- 8) F. Tsuruoka and K. Kajimura, Phys. Rev. **22** (1980) 5092.
- 9) H. Nishihara, K. Hayashi, Y. Okuda, K. Kajimura, Phys. Rev. B, **39** (1989) 7351.
- 10) K. Kajimura, K. Fossheim, T. G. Kazyaka, R. L. Melcher and N. Shiren, Phys. Rev. Lett., **37** (1976) 1151.
- 11) A. Kojima and F. Akao, Jpn. J. Appl. Phys., **19** (1980) 467.
- 12) A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, New York, 1961.
- 13) K. Nakamura, Y. Michihiro, F. Katayama, T. Moriga, Rahman Md. Mahbubar, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 4043.
- 14) M. Wilkening, D. Bork, S. Indris and P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys., **4** (2002) 3246.
- 15) T. K. Halstead, J. Chem. Phys., **53** (1970) 3427.
- 16) A. M. Glass, K. Nassau and D. H. Olson, *Fast Ion Transport in Solid*, Edited by Vashishta, Mundy, Shenoy, Elsevier North Holland, Inc., (1979) 707.
- 17) P. G. Bordoni, Ric. Soc., **19** (1949) 851; J. Acoust. Soc. Am., **26** (1954) 495.